

26. 05. 2004

REC'D 11 JUN 2004

WIPO

PCT



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0019039
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 03월 27일
Date of Application MAR 27, 2003

출원인 : 문상흠
Applicant(s) MOON, Sang Heup

**PRIORITY
DOCUMENT**

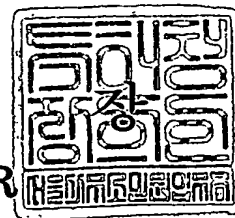
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2004 년 05 월 10 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.03.27
【발명의 명칭】	아세틸렌의 선택적 수소화 반응에 사용되는 P d-L a-S i 촉매 및 이의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Pd-La-Si catalyst for selective hydrogenation of acetylene and production method of the same
【출원인】	
【성명】	문상흠
【출원인코드】	4-2003-008518-5
【대리인】	
【성명】	강연승
【대리인코드】	9-1998-000132-7
【포괄위임등록번호】	2003-014321-7
【발명자】	
【성명】	문상흠
【출원인코드】	4-2003-008518-5
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김우재
【성명의 영문표기】	KIM,Woo Jae
【주민등록번호】	741205-1011518
【우편번호】	135-010
【주소】	서울특별시 강남구 논현동 105번지 동현아파트 3동 207호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	강정화
【성명의 영문표기】	KANG,Jung Hwa
【주민등록번호】	720920-1067318
【우편번호】	110-130
【주소】	서울특별시 종로구 청진동 15번지
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

안인영

【성명의 영문표기】

AHN, In Young

【주민등록번호】

771124-2167615

【우편번호】

100-454

【주소】

서울특별시 중구 신당4동 동아약수하이츠아파트 110동 1708호

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
강연승 (인)

【수수료】

【기본출원료】

18 면 29,000 원

【가산출원료】

0 면 0 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

5 항 269,000 원

【합계】

298,000 원

【감면사유】

개인 (70%감면)

【감면후 수수료】

89,400 원

【요약서】

【요약】

본 발명은 아세틸렌이 함유된 에틸렌 중에서 아세틸렌을 선택적으로 수소화시켜 고순도의 에틸렌을 얻기 위한 팔라듐-란타넘-실리콘(Pd-La-Si) 촉매와 이의 제조방법에 관한 것으로, 촉매를 제조하거나 재생한 후, 저온에서 환원시켜도 높은 에틸렌 선택도와 반응활성을 가지게 되는 아세틸렌의 선택적 수소화 촉매 및 그 제조방법을 제공하는 것이 목적이다.

본 발명의 아세틸렌 선택적 수소화 촉매는 팔라듐 0.05~2.0중량%, 란타넘 0.07~2.6중량%, 실리콘 0.0001~0.065중량% (잔여 부분은 담체) 를 함유하고, (1) 담체를 테트라아민팔라듐하이드록사이드 수용액에 함침한 후, 건조 및 소성하여 팔라듐을 담지시키는 공정; (2) 상기 팔라듐이 담지된 담체(Pd 촉매)를 란타넘 화합물 수용액에 함침한 후, 건조 및 소성하여 란타넘을 담지시키는 공정; (3) 상기 팔라듐과 란타넘이 담지된 담체(Pd-La 촉매)를 350~700℃의 수소 기류 하에서 환원시킨 후, 200~300℃에서 실리콘 화합물을 증착시키는 공정; 및 (4) 상기 실리콘 화합물이 증착된 팔라듐과 란타넘이 담지된 담체를 300~600℃에서 1~5시간 동안 환원하는 공정을 포함하는 과정을 통하여 제조된다.

【대표도】

도 1

【색인어】

에틸렌, 아세틸렌, 선택적 수소화, 팔라듐, 란타넘, 실리콘, 선택도

【명세서】

【발명의 명칭】

아세틸렌의 선택적 수소화 반응에 사용되는 P d - L a - S i 촉매 및 이의 제조방법
 {Pd-La-Si catalyst for selective hydrogenation of acetylene and production method of the same}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예와 비교예에서 제조된 팔라듐(Pd) 촉매, 팔라듐-란타넘(Pd-La)촉매 및 팔라듐-란타넘-실리콘(Pd-La-Si) 촉매의 아세틸렌 선택적 수소화 반응 결과를 나타낸 것이다. (각각의 실시예 또는 비교예에서 6개의 값은 좌측으로부터 시료가스와 수소를 혼합하여 공간속도를 400, 800, 1200, 1600, 2000, 2400(ml/분·그램 촉매)로 변화시킨 것임.)

도 2는 실리콘 함량을 달리하여 제조된 촉매의 아세틸렌 수소화 반응에 있어서의 선택도를 나타낸 것이다. (각각의 실시예 또는 비교예에서 6개의 값은 앞에서부터 시료가스와 수소를 혼합하여 공간속도를 400, 800, 1200, 1600, 2000, 2400 ml/(분)(그램 촉매)로 변화시킨 것임.)

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- 3> 본 발명은 아세틸렌이 함유된 에틸렌 중에서 아세틸렌을 선택적으로 수소화시켜 고순도의 에틸렌을 얻기 위한 팔라듐-란타넘-실리콘(Pd-La-Si) 촉매와 이의 제조방법에 관한 것이다.
- 4> 고분자 중합용 에틸렌은 주로 나프타를 열 분해하거나 에탄, 프로판, 부탄 등의 석유가스를 접촉 분해하여 제조하는데 상기 방법에 의해 제조된 에틸렌은 약 0.5~2.0중량%의 아세틸렌을

현재 고순도 에틸렌은 수소화 촉매를 사용하여 에틸렌에 함유된 아세틸렌을 선택적으로 수소화시켜 제조하고 있는데 수소화 촉매에서 가장 중요한 요소는 반응성(활성)과 함께 아세틸렌은 에틸렌으로 수소화시키면서 에틸렌은 에탄으로 수소화시키지 않는 선택도(selectivity)이다.

아세틸렌을 선택적으로 수소화시키는 반응에는 일반적으로 귀금속 촉매가 사용되고 있는데 특히, 팔라듐이 반응성과 선택도에 있어 우수한 것으로 알려져 있다. Bond 등에 의하면 ("Catalysis by metals" Academic Press, New York, 281-309, 1962), 전이금속 촉매의 선택도는 $\text{Pd} > \text{Rh}, \text{Pt} > \text{Ni} \gg \text{Ir}$ 의 순서로 낮아진다고 한다.

> 아세틸렌의 수소화 반응에서는 몰당 30-40 kcal의 열이 발생하는데 반응온도가 상승하면 아세틸렌의 전환율이 높아지지만 에틸렌 전환율도 함께 높아지고, 선택도도 변하게 되므로 반응온도를 적절한 범위에서 유지할 필요가 있다. 촉매와 반응기는 아세틸렌이 에틸렌으로 완전히 전환될 때, 15℃ 이내로 상승하도록 설계하는 것이 바람직하다.

> 미국특허 제4,387,258호에는 팔라듐을 실리카에 담지시켜 촉매를 제조하는 방법이 개시되어 있고, 미국 특허 제4,839,329호에는 팔라듐을 이산화티탄에 담지시켜 촉매를 제조하는 방법이 개시되어 있다.

▶ 담체로는 실리카와 이산화티탄 외에 상업적으로 알루미나를 담체로 많이 사용하고 있는데 이러한 담지 촉매는 담체에 의한 부반응으로 탄소수가 4개 이상인 소위, 그린 오일(green oil)이라고 불리는 올리고머가 생성되어 담체의 세공을 막거나 반응 활성점(active site)을 둘러싸므로써 촉매의 재생주기와 수명을 단축시키는 문제가 있다.

에틸렌의 수소화 반응속도가 아세틸렌의 수소화 반응속도보다 10-100배 빠르데도 불구하고(*Adv. in Catal.*, 15, 91-226(1964)) 아세틸렌이 선택적으로 수소화되는 것은 에틸렌보다 반응 활성점에 선택적으로 흡착되기 때문이다. 팔라듐에 대한 아세틸렌, 메틸아세틸렌, 프로파디엔, 에틸렌, 프로필렌 등의 흡착특성을 조사한 결과, 흡착속도는 아세틸렌 > 디올레핀 > 올레핀 > 파라핀의 순서이고, 탈착속도는 그 역순임이 밝혀졌다. (*The Oil and Gas Journal*, 27, 66(1972))

따라서 에틸렌에 함유된 아세틸렌을 수소화시킬 때 디올레핀을 첨가해주면 디올레핀이 에틸렌의 흡착을 방해하여 에틸렌은 수소화시키지 않고 아세틸렌을 선택적으로 수소화시킬 수 있다. 즉, 에틸렌의 흡착을 방해함으로써 아세틸렌의 선택도를 높이는 것인데 디올레핀과 같이 중간 정도의 흡착특성을 가지는 물질을 모데레이터(moderator)라 한다. 일산화탄소도 아세틸렌의 수소화 반응에서 디올레핀과 같이 모데레이터 역할을 하는데 디올레핀은 그 자체가 그런 오일이 되기도 하고, 반응 후 미반응 디올레핀을 분리해야 하는 문제가 있기 때문에 일산화탄소가 더 적합하다.

- > 미국특허 제3,325,556호 및 제4,906,800호에는 일산화탄소를 미량 첨가하여 아세틸렌 수소화 반응의 선택도를 높이는 방법이 개시되어 있다.
- > 그러나 모데레이터로 일산화탄소를 사용하는 경우에도 일산화탄소가 카르보닐화 반응을 일으켜 그린 오일을 생성시키기 때문에 촉매의 재생주기와 수명이 단축되는 문제점은 그대로 남는다.

- 그린오일이 생성되어 촉매의 재생주기와 수명이 단축되는 문제점을 해결하기 위한 촉매로, 한국공개특허 제2000-0059743호에는 팔라듐 촉매에 조촉매로 티타늄을 담지시킨 팔라듐 티타늄 (Pd-Ti) 촉매가 개시되어 있다.
- 상기 팔라듐 티타늄 촉매는 500℃ 정도의 고온 환원과정에서 나타나는 이산화티탄과 팔라듐간의 강한 금속-담체간 상호작용(strong metal support interaction, SMSI)을 이용한 것이다. SMSI현상이란 높은 온도의 환원 과정 시 담체가 부분적으로 환원되면서 금속 표면을 변형시키고 또한 지지체에서 금속으로 전자가 전달되어 금속의 전자 상태가 풍부해지는 것을 말한다. 이러한 SMSI 효과가 일어나면 Pd표면에 생성되는 그린오일의 양을 감소시키며, 결과적으로 촉매의 수명을 연장하고, 아세틸렌에서 에틸렌으로의 선택적 수소화를 향상시킬 수 있다.
- 이러한 강한 금속-담체간 상호작용(SMSI)을 갖는 물질을 이용한 수소화 촉매로, 본 발명의 발명자들의 선출원 특허 한국특허출원 2003-0018888에는 조촉매로 란타늄(La)을 담지시킨 팔라듐-란타늄 촉매가 개시되어 있다.
- 그러나 이러한 강한 금속-담체간 상호작용은 촉매를 재생할 때 산화 분위기에 노출되면 금속 표면의 변형효과도 동시에 없어지게 된다는 단점이 있다. 즉, 상용 공정에서는 촉매가 비활성화되면 고온의 공기를 사용하여 400℃ 정도에서 재생하는데 이 과정에서 SMSI 작용에 의한 금속표면의 변형효과가 사라지는 것이다.
- 따라서 촉매성능을 회복시키기 위해서는 촉매를 제조할 때와 마찬가지로 다시 500℃ 정도의 고온 환원공정이 필요한데 상업적인 수소화 반응기에서 올릴 수 있는 온도가 300℃ 정도에 불과하므로 실제 공정에서는 적용하기 어렵다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

본 발명의 목적은 촉매를 제조하거나 재생할 때, 저온에서 환원시켜도 높은 아세틸렌 선택도와 반응활성을 가지게 되는 아세틸렌의 선택적 수소화 촉매 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- > 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 촉매는 팔라듐 함량이 0.05~2.0중량%이고, 란타넘 함량이 0.07~2.6중량%이고, 실리콘 함량이 0.0001~0.065중량%(잔여 부분은 담체)인 것을 특징으로 한다.
- > 상기 아세틸렌의 선택적 수소화 촉매는,
 - > (1) 담체를 테트라아민팔라듐하이드록사이드 수용액에 함침한 후, 건조 및 소성하여 팔라듐을 담지시키는 공정;
 - > (2) 상기 팔라듐이 담지된 담체(Pd 촉매)를 란타넘 화합물 수용액에 함침한 후, 건조 및 소성하여 란타넘을 담지시키는 공정;
 - > (3) 상기 팔라듐과 란타넘이 담지된 담체(Pd-La 촉매)를 350~700℃의 수소 기류 하에서 환원시킨 후, 200~300℃에서 실리콘 화합물을 증착시키는 공정; 및
 - > (4) 상기 실리콘 화합물이 증착된 팔라듐과 란타넘이 담지된 담체를 300~600℃에서 1~5시간 동안 환원하는 공정을 포함하는 과정을 통하여 제조된다.
- > 이하, 각 단계별로 보다 상세하게 설명한다.
- > (1)은 팔라듐 촉매(Pd 촉매)를 제조하는 공정으로, 팔라듐은 0.05~2.0중량%가 담지되도록 한다.

- 상기 Pd 촉매를 제조하는 방법은 공지된 방법으로, 이를테면, 담체(실리카, 이산화티탄, 알루미늄이나)를 테트라아민팔라듐하이드록사이드 수용액에 원하는 팔라듐 담지량에 맞춰 투입하고, 상온에서 12시간 정도 교반한 후, 증류수로 몇 차례 세척한다. 이어서 세척된 촉매를 상온에서 진공 건조 시키고, 50~150℃에서 건조시킨 후, 400~600℃에서 1~5시간 공기 기류 하에서 소성하는 방법에 의해 제조된다.
- > (2)는 (1)에서 제조된 Pd 촉매에 란타넘(La)을 담지시켜 팔라듐 란타넘 촉매(Pd-La 촉매)를 제조하는 공정으로, 란타넘은 0.07~2.6중량%가 담지되도록 한다.
 - > 조촉매로 담지되는 란타넘은 500℃정도의 고온 환원 시 팔라듐과 강한 상호작용을 일으켜 촉매의 선택도를 높이는 역할을 하며, 란타넘을 담지시키는 방법은 (1)의 Pd 촉매를 제조하는 방법과 본질적으로 다르지 않다.
 - > (3)은 Pd-La 촉매에 실리콘 화합물을 증착시키는 공정으로, 공지기술과 비교할 때 후술하는 (4) 단계와 함께 본 발명의 특징부를 구성한다.
 - > 실리콘은 0.0001~0.065중량%가 담지되도록 하며, Pd-La촉매가 담긴 반응기에서 질소 기류로 산소를 제거한 뒤, 350~700℃의 수소 기류 하에서 촉매를 환원시키는 공정이 선행된다. 환원 공정에서는 란타넘의 일부가 팔라듐 표면으로 이동하여 팔라듐 표면을 부분적으로 덮어 팔라듐을 개질하는 것으로 판단된다.
 - 4> 실리콘 화합물은 테트라하이드로실란, 트리에틸실란, 트리프로필실란, 페닐실란 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으며 운반가스(수소)에 실어 촉매와 200~300℃에서 접촉시킨다.
 - 5> (4)는 상기 (3)의 공정에서 실리콘 화합물이 증착된 Pd-La 촉매를 환원하는 공정으로, 300~600℃에서 1~5시간 동안 수행된다.

(3)과 (4) 단계를 통하여 담지되는 실리콘은 촉매를 재생한 후에 이를 낮은 온도에서 환원하여도 란타넘과 팔라듐의 상호작용을 유지하게 해주는 역할을 한다.

상기한 방법으로 제조된 본 발명의 수소화 촉매는 아세틸렌이 함유된 에틸렌에서 아세틸렌을 선택적으로 수소화시키는데, 아세틸렌을 0.5~2.0중량% 함유하는 에틸렌의 경우에는, 30~120℃에서 400~2,400ml/(분)(그램 촉매)의 반응물 유속으로 접촉시킨다.

본 발명의 구성은 후술하는 실시예에 의하여 더욱 명확해지고, 비교예에 의하여 그 효과가 입증될 것이다.

> <실시예 1>

> A. 팔라듐 촉매의 제조

> 팔라듐 촉매는 공지된 방법에 의하여 제조하였다. 실리카 20g을 0.33중량%의 테트라아민팔라듐하이드록사이드 수용액 200ml에 넣고 12시간 동안 교반하여 팔라듐을 담지시킨 후, 진공 건조시켰다. 이어서, 100℃의 오븐에서 12시간 동안 건조시키고, 300℃의 공기 기류 하에서 2시간 동안 소성한 결과, 팔라듐 함량이 1중량%인 팔라듐 촉매가 제조되었다.

> B. 란타넘의 담지

> 위에서 제조된 팔라듐 촉매에 2중량%의 란타넘나이트레이트하이드레이트 수용액 3ml를 사용하여 초기함침법(incipient wetness impregnation)으로 란타넘을 담지시킨 후, 100℃의 오븐에서 6시간 동안 건조시키고, 300℃ 공기 기류 하에서 2시간 동안 소성한 결과, 란타넘/팔라듐 몰비가 1인 팔라듐-란타넘 촉매가 제조되었다.

C. 환원 및 실리콘의 증착

위에서 제조된 팔라듐-란타넘 촉매 3g을 고정층관에 채우고, 500℃ 수소를 1시간 동안 통과시켜 환원시킨 후, 질소를 통과시켜 온도를 250℃로 낮추고, 1% SiH₄/Ar 기체(1% SiH₄와 99% Ar의 혼합가스) 0.1ml를 샘플링 루프를 통하여 펄스로 주입하여 증착시켰으며, 증착시키는 Si의 양은 펄스 주입 횟수로 조절하였다. 운반가스로는 수소를 사용하였으며 수소의 유량은 분당 20ml이었다. 이어서, 25℃의 산소를 통과시켜 2시간 동안 산화시켰다.

D. 환원

위에서 제조된 실리콘이 증착된 팔라듐-란타넘 촉매에 300℃의 수소를 1시간 동안 통과시켜 환원시켰다. 이렇게 제조된 촉매의 실리콘/팔라듐 몰비는 0.012이다.

> <실시예 2>

- > 실리콘/팔라듐 몰비를 0.006으로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수소화 촉매를 제조하였다.

> <실시예 3>

- > 실리콘/팔라듐 몰비를 0.12로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수소화 촉매를 제조하였다.

> <비교예 1>

- 란타넘의 담지 단계(B)와 환원 및 실리콘의 증착 단계(C)를 거치지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하였다.
- 즉, 실리카에 팔라듐을 담지시켜 팔라듐 함량이 1 중량%인 팔라듐 촉매를 제조한 후(A 단계), 300℃의 수소를 1시간 동안 통과시켜 환원하였다(D 단계).
- > <비교예 2>
- > 환원공정을 500℃에서 실시한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하였다.
- > <비교예 3>
- > 환원 및 실리콘의 증착 단계(C)를 거치지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하였다.
- > 즉, 실리카에 팔라듐을 담지시켜 팔라듐 함량이 1 중량%인 팔라듐 촉매를 제조한 후(A 단계), 란타넘을 담지시켜 란타넘/팔라듐 몰비가 1인 팔라듐-란타넘 촉매가 제조하고(B 단계), 300℃의 수소를 1시간 동안 통과시켜 환원하였다(D 단계).
- > <비교예 4>
- 1> 환원공정을 500℃에서 실시한 것을 제외하고는 상기 비교예 3과 동일한 방법으로 수소화 촉매를 제조하였다.

실시예 1-3 및 비교예 1-4에서 제조된 촉매를 사용하여 아세틸렌의 수소화 반응을 실시하였다.

아세틸렌 함량이 1.02 몰%인 에틸렌-아세틸렌 혼합가스를 사용하였다.

촉매를 각각 0.03g씩 1/4인치 유리로 된 관형 반응기에 채우고, 시료가스와 수소를 혼합하여 공간속도를 400, 800, 1200, 1600, 2000, 2400(ml/분·그램 촉매)으로 변화시키면서 통과시켰다. 수소는 물 기준으로 아세틸렌의 2배를 공급하였고, 반응은 60℃에서 수행하였다.

> 아세틸렌 전환율과 에틸렌 선택도를 각각 하기 [수학식 1]과 [수학식 2]에 따라 계산하여 그 결과를 도 1에 나타내었다.

\Rightarrow 상기 식에서 A_0 = 아세틸렌의 초기 농도, ΔA = 아세틸렌의 변화량, ΔB = 에틸렌의 변화량,
 ΔC = 에탄의 변화량이다.

> 란타넘과 실리콘이 담지되고 300℃에서 환원한 Pd-La-Si 촉매(실시예 1)는, 300℃ 정도의 비교적 낮은 온도에서 환원시켰음에도 불구하고 300℃에서 환원한 란타넘만 담지된 Pd-La 촉매(비교예 3)보다 높은 반응선택도를 보이고, 또한 500℃에서 환원한 란타넘만 담지된 Pd-La 촉매(비교예 4)와 거의 비슷한 수준의 반응 선택도를 나타냄을 알 수 있다. 이는 Pd-La 촉매에 실리콘을 담지시킬 경우, 촉매가 재생과정에서 산소에 노출된 후 비교적 낮은 300℃에서 환원되더라도(실시예 1), 고온(500℃)에서 환원된 Pd-La 촉매의 향상된 성능을 그대로 유지할 수 있음을 나타낸다. 이는 실리콘이 담지되면서 란타넘을 Pd 표면에 어느 정도 고정시키는 역할을 하기 때문이라고 해석된다.

한편, 500℃에서 환원한 란타넘이 담지되지 않은 Pd 촉매(비교예 2)는 환원과정에서 팔라듐이 뭉치는 현상이 발생하여 많은 흡착점을 필요로 하는 에틸리딘 생성이 상대적으로 촉진되고, 1,3-부타디엔의 생성이 촉진되어 에틸렌 선택도가 감소하는 것으로 해석된다.

<실시예 5>

실리콘 함량을 달리한 촉매들 즉, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 비교예 3과 비교예 4 (비교예는 실리콘 함량이 0임)에서 제조된 촉매에 대하여 실시예 4와 동일한 조건에서 아세틸렌의 수소화 반응을 실시하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

몰 기준으로 Si/Pd이 0.006이고 300℃에서 환원한 Pd-La-Si 촉매(실시예 2)는 300℃에서 환원한 Pd-La 촉매(비교예 3)와 거의 비슷한 반응 선택도를 보이고, 몰 기준으로 Si/Pd이 0.012이고 300℃에서 환원한 Pd-La-Si 촉매(실시예 1)는 300℃에서 환원된 Pd-La 촉매(비교예 3)보다 높고, 500℃에서 환원된 Pd-La 촉매(비교예 4)와 비슷한 반응 선택도를 보이며, 실리콘 함량을 높여 몰 기준으로 Si/Pd이 0.12이고 300℃에서 환원된 Pd-La-Si 촉매(실시예 3)는 300℃에서 환원된 Pd-La 촉매 (비교예 3)보다 낮은 반응 선택도를 보이며, 반응 활성도 급격히 감소한다.

- > 실시예 2의 경우에는 담지된 실리콘의 양이 적어서 란타넘을 효과적으로 고정시키지 못하므로 실리콘이 담지되지 않은 경우와 비슷한 결과를 보이고, 반대로 실시예 3의 경우에는 담지된 실리콘의 양이 너무 많아서 활성 금속인 팔라듐의 거의 모든 활성점을 덮어버리기 때문에 반응 선택도와 반응 활성이 동시에 급격히 감소하는 것으로 해석된다. 따라서 위의 결과로부터 최적의 반응 선택도를 보이는 실리콘 담지량이 존재함을 알 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명의 수소화 촉매는 에틸렌을 포화탄화수소인 에탄으로 수소화하지 않으면서 아세틸렌을 에틸렌으로 수소화시키는 선택도가 우수하고, 낮은 온도에서 환원시키더라도 고온에서 환원시킨 Pd-La 촉매와 거의 유사한 반응 활성과 선택도를 나타낸다.

또한, 촉매 재생 시 낮은 온도에서 환원시키더라도 높은 성능을 회복하므로 촉매가 수소화 반응기에 담긴 채로 환원공정을 수행할 수 있어 실제적이다.

【청구항 1】

【청구항 2】

- 【청구항 3】**

19-17

【청구항 4】

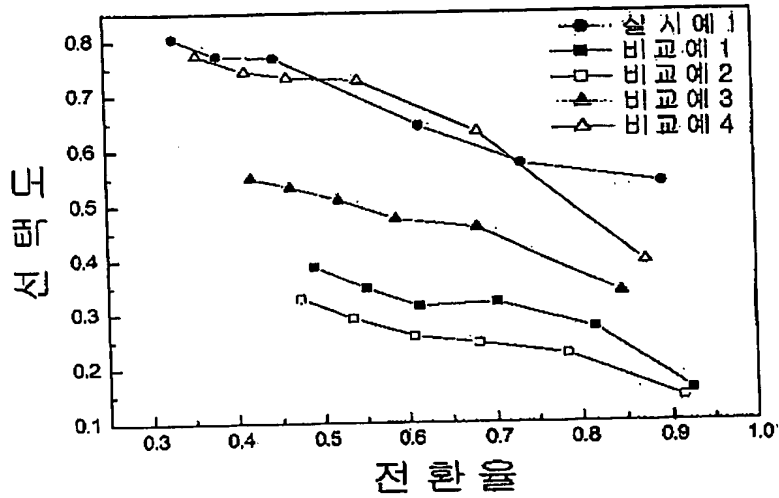
제2항에 있어서, 실리콘 화합물이 테트라하이드로실란, 트리에틸실란, 트리프로필실란, 페닐실란에 선택되는 것을 특징으로 하는 아세틸렌을 선택적으로 수소화시키는 수소화 촉매의 제조 방법.

【청구항 5】

아세틸렌을 0.5~2.0중량% 함유하는 에틸렌을 반응온도 30~120℃에서, 반응물 유속 200~2,500 ml/분 그램 촉매의 속도로 제1항 또는 제2항의 촉매와 접촉시켜 아세틸렌을 선택적으로 수소화시키는 방법.

【도면】

【도 1】



【도 2】

